



Perfluorierte Carbonsäuren – nicht nur Perfluorooctansäure (PFOA) ist besorgniserregend

Claudia Staude¹ (Claudia.Staude@uba.de), Lena Vierke^{1,2} (Lena.Vierke@uba.de)

¹Umweltbundesamt, Fachgebiet IV 2.3 „Chemikalien“, Dessau-Roßlau

²Leuphana Universität Lüneburg

Zusammenfassung

Perfluorierte Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von elf bis vierzehn Kohlenstoffatomen (C₁₁₋₁₄ perfluoroalkyl carboxylic acids - PFCAs) sind ubiquitär in der Umwelt zu finden. Die Konzentrationen in Biota zeigen einen ansteigenden Trend. Eine Bewertung der Eigenschaften dieser Stoffe nach den Kriterien des Annex XIII der europäischen Chemikalienverordnung REACH bestätigt die sehr persistenten und sehr bioakkumulierenden Eigenschaften der C₁₁₋₁₄-PFCAs. Deshalb sind C₁₁₋₁₄-PFCAs gemäß der REACH-Verordnung besonders besorgniserregende Stoffe und seit Dezember 2012 auf der Kandidatenliste gelistet. Die von diesen Stoffen ausgehenden Risiken sind zu minimieren und die Stoffe durch Alternativstoffe oder -technologien zu ersetzen.

Einleitung

Per- und polyfluorierte Chemikalien (PFC) werden wegen ihrer wasser-, fett- und schmutzabweisenden Eigenschaften sowie ihrer chemischen und thermischen Stabilität in vielen Verbraucherprodukten eingesetzt. So sind sie beispielsweise in atmungsaktiver Funktionskleidung, in beschichtetem Papier und Verpackungen oder auch in antihaftbeschichtetem Kochgeschirr zu finden. Einer der bekanntesten Vertreter der PFC ist die perfluorierte Carbonsäure (perfluoroalkyl carboxylic acid - PFCA) mit acht Kohlenstoffatomen (C₈-PFCA; perfluoro

octanoic acid - PFOA). Das Umweltbundesamt hat gemeinsam mit der norwegischen Umweltbehörde (Climate and Pollution Agency - Klif) PFOA als persistenten, bioakkumulierenden (Anreicherung über die Nahrungskette) und toxischen (reproduktionstoxisch Kategorie 1B) Stoff im Sinne der Europäischen Chemikalienverordnung REACH bewertet und für die Identifizierung als besonders besorgniserregenden Stoff (substance of very high concern – SVHC) vorgeschlagen (Vierke et al. 2012).

Neben PFOA werden auch PFCAs mit einer Kettenlänge von mehr als acht Kohlenstoffatomen in der Umwelt nachgewiesen. Beunruhigend sind hierbei die zunehmende Anreicherung in Biota über die letzten Jahre und die ubiquitäre Verteilung bis in entlegene Gebiete wie die Arktis. Diese längerkettigen PFCAs und PFOA sind sich strukturell sehr ähnlich - sie unterscheiden sich nur in der Zahl der fluorinierten Kohlenstoffatome (Tab. 1). Daraus resultiert die Hypothese, dass die längerkettigen PFCAs vergleichbar besorgniserregende Eigenschaften besitzen wie PFOA. Der Fokus dieser Studie liegt dabei auf PFCAs mit elf bis vierzehn Kohlenstoffatomen (C₁₁₋₁₄-PFCAs).

Tab. 1: Nomenklatur und chemische Struktur von PFOA und C₁₁₋₁₄-PFCAs

Bezeichnung	Chemische Struktur
C ₈ -PFCA Perfluorooctansäure(PFOA)	$ \begin{array}{cccccccc} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{O} \\ & & & & & & & & // \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & \text{C} \\ & & & & & & & & \backslash \\ & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{OH} \end{array} $
C ₁₁ -PFCA Perfluorundecansäure (PFUnDA)	$ \begin{array}{ccccccccccc} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{O} \\ & & & & & & & & & & & // \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & \text{C} \\ & & & & & & & & & & & \backslash \\ & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{OH} \end{array} $
C ₁₂ -PFCA Perfluordodecansäure (PFDoDA)	$ \begin{array}{cccccccccccc} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{O} \\ & & & & & & & & & & & & // \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & \text{C} \\ & & & & & & & & & & & & \backslash \\ & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{OH} \end{array} $
C ₁₃ -PFCA Perfluortridecansäure (PFTrDA)	$ \begin{array}{ccccccccccccc} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{O} \\ & & & & & & & & & & & & & // \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & \text{C} \\ & & & & & & & & & & & & & \backslash \\ & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{OH} \end{array} $
C ₁₄ -PFCA Perfluortetradecansäure (PFTeDA)	$ \begin{array}{cccccccccccccc} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{O} \\ & & & & & & & & & & & & & & // \\ \text{F} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & \text{C} \\ & & & & & & & & & & & & & & \backslash \\ & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{F} & \text{OH} \end{array} $

Umweltmonitoring

Zahlreiche Monitoringstudien weisen neben PFOA die C₁₁₋₁₄-PFCAs in Gewässern und Organismen nach. Beispielhaft sind in der Abb. 1 die Konzentrationen in der Leber von Brasse (Rhein), Eisbär (Ostgrönland) und Robbe (Ostsee) dargestellt. Innerhalb der letzten Jahre ist eine deutliche Zunahme der C₁₁₋₁₄-PFCAs Konzentrationen in den verschiedenen Organismen zu verzeichnen. Auffallend sind vor allem die Konzentrationen in der arktischen Eisbärleber.

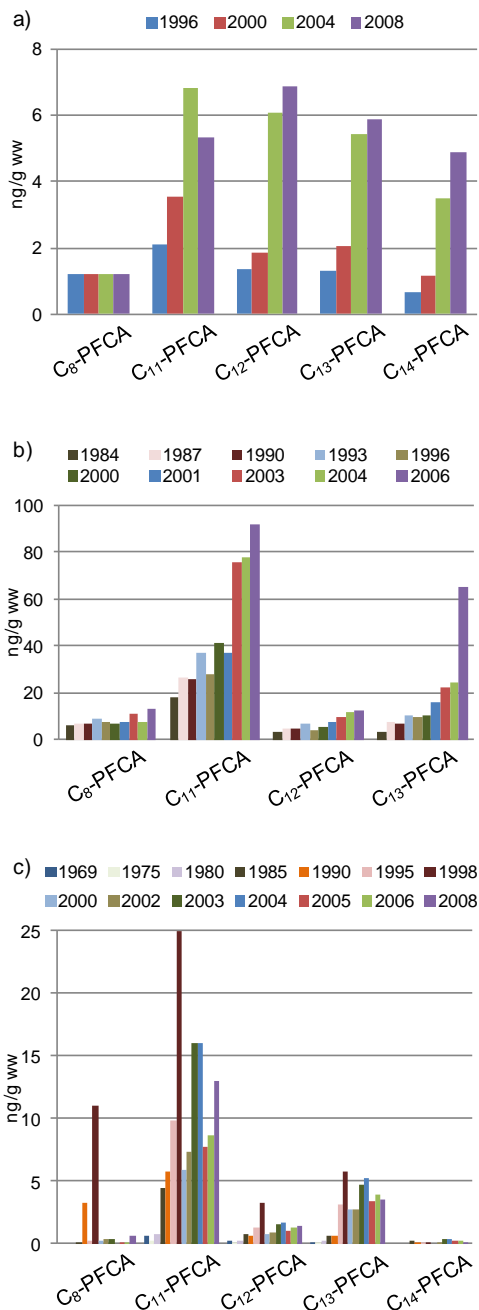


Abb. 1 Konzentrationen von C₈, C₁₁₋₁₄-PFCAs in Biota a) in Brasselebern (*Abramis brama*) von 1996 - 2008, Rhein (n=4) (Daten aus Theobald et al. 2011); b) in Eisbärlebern (*Ursus maritimus*) von 1984 - 2006, Ostgrönland (n=1-19), C₁₄-PFCA wurde nicht untersucht (Daten aus Dietz et al. 2008); c) in Robbenlebern (*Halichoerus grypus*) von 1969 - 2008, Ostsee (n=1-8) (Daten aus Kratzer et al. 2011).

Bewertung der Persistenz und des Bioakkumulationspotenzials

Der Anhang XIII der REACH-Verordnung definiert die Kriterien für die Identifizierung eines persistenten, bioakkumulierenden und toxischen Stoffes (PBT-Stoff) sowie eines sehr persistenten und sehr bioakkumulierenden Stoffes (vPvB-Stoff) (Tab. 2).

Grundlage für die Bewertung der Persistenz sind nach Anhang XIII experimentell bestimmte Halbwertszeiten. Da PFCAs extrem stabil sind, können experimentell keine Halbwertszeiten bestimmt werden. Die Stabilität ist auf die starke Kohlenstoff-Fluor-Bindung zurückzuführen. Des Weiteren sorgen die Fluoratome durch ihre starke Elektronegativität für die Bildung einer Helixstruktur und schirmen die Kohlenstoffkette ab. Studien belegen, dass C₈-PFCA unter umweltrelevanten Bedingungen weder abiotisch noch biotisch abbaubar ist. Aufgrund der Homologie zwischen C₈-PFCA und C₁₁₋₁₄-PFCAs ist davon auszugehen, dass auch die C₁₁₋₁₄-PFCAs unter umweltrelevanten Bedingungen weder abiotisch noch biotisch abbaubar sind und die Kriterien eines sehr persistenten Stoffes erfüllen.

Das in Anhang XIII vorgegebene Kriterium für einen sehr bioakkumulierenden Stoff ist ein BCF > 5.000. Dieser wird experimentell in Wasserlebewesen bestimmt. Die C₁₂-PFCA sowie die C₁₄-PFCA erfüllen dieses Kriterium mit einem BCF größer 10.000 (Studien zusammengefasst in ECHA 2012b; ECHA 2012d). Für die C₁₃-PFCA gibt es zwar keine gemessenen BCF-Werte, aus der Homologie zu den PFCAs mit einer CF₂-Gruppe mehr (C₁₄-PFCA) bzw. weniger (C₁₂-PFCA) ist von einem BCF über 5.000 auszugehen (ECHA 2012c).

Basierend auf den gemessenen BCF-Werten erfüllt die C₁₁-PFCA zwar das B-Kriterium (BCF > 2000), jedoch nicht das vB-Kriterium. Der Anhang XIII der REACH-Verordnung lässt zu, dass weitere Informationen für die Bewertung des Bioakkumulationspotenzials herangezogen werden. Feldstudien wiesen Bioakkumulationsfaktoren (BAF) > 5000 für C₁₁-PFCA nach (Studien zusammengefasst in ECHA 2012a). Außerdem können Informationen über die Fähigkeit eines Stoffes zur Biomagnifikation in der Nahrungskette, ausgedrückt als Biomagnifikationsfaktoren (BMF) oder trophische Magnifikationsfaktoren (TMF), genutzt werden. Zahlreiche Studien zeigen, dass die C₁₁-PFCA innerhalb verschiedener Nahrungsketten angereichert wird (BMF = 0,21 – 353; TMF = 0,75 – 31,2; Studien zusammengefasst in ECHA 2012a). Im Vergleich zu den C₁₂₋₁₄-PFCAs sind die BMF und TMF für C₁₁-PFCA deutlich höher (Tab. 2). Auch wenn die C₁₁-PFCA in BCF-Laborstudien ein geringeres Biokonzentrationspotenzial als die länger-kettigen PFCAs zeigt, wird durch die hohen BMF und TMF deutlich, dass sie ein sehr hohes Biomagnifikationspotenzial besitzt und somit ebenfalls sehr bioakkumulierend gemäß Annex XIII der REACH-Verordnung ist (ECHA 2012a). Somit erfüllen alle vier bewerteten PFCAs die Kriterien eines vPvB Stoffes nach Anhang XIII der REACH-Verordnung.

Tab. 2: Bewertung der sehr persistenten und sehr bioakkumulierenden Eigenschaften für C₁₁₋₁₄-PFCAs nach Annex XIII der REACH-Verordnung (Studien zusammengefasst in ECHA 2012a; ECHA 2012b; ECHA 2012c; ECHA 2012d und in Literaturverzeichnis gelistet).

Kriterien für die Identifizierung von vPvB-Stoffen	C ₁₁ -PFCA	C ₁₂ -PFCA	C ₁₃ -PFCA	C ₁₄ -PFCA
DT50 ¹⁾ > 60 d (Meeres-, Süß- oder Flussmündungswasser) DT50 > 180d (Meeres-, Süßwasser- oder Flussmündungssediment) DT50 > 180 d (Boden)	Kein abiotischer oder biotischer Abbau unter umweltrelevanten Bedingungen (wegen hoher Persistenz keine DT50 bestimmbar)			
BCF ²⁾ > 5.000 (Wasserlebewesen) BCF (<i>Cyprinus carpio</i>) BCF _{Blut} (<i>Oncorhynchus mykiss</i>) BCF _{Leber} (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	2.300-3.700 11.000±1.400 4.900±770	10.000-16.000 40.000±4.500 18.000±2.900	Keine BCF-Studie vorhanden →Analogie zu C ₁₂ und C ₁₄ PFCA	16.000-17.000 30.000±4.200 30.000±6.000
Weiterer Hinweis für B und vB: Biomagnifikation in der Nahrungskette:	BMF ³⁾ 0,21-353 TMF ⁴⁾ 0,75-31,2 BAF ⁵⁾ 1.409-1.000.000	0,1-156 0,6-3,76	0,35-9 1,4-2,45	0,33-8,5 0,23-2,6

¹⁾DT50 = Halbwertszeit, ²⁾BCF = Biokonzentrationsfaktor, ³⁾BMF = Biomagnifikationsfaktor, ⁴⁾TMF = trophischer Magnifikationsfaktor,

⁵⁾BAF = Bioakkumulationsfaktor, nur für die Bewertung von C₁₁-PFCA herangezogen

Regulatorische Maßnahmen

Stoffe die krebserzeugende, erbgutverändernde oder fortpflanzungsgefährdende Eigenschaften haben, sich in der Umwelt persistent, bioakkumulierend und toxisch oder sehr persistent und sehr bioakkumulierend verhalten, definiert die REACH-Verordnung als besonders besorgniserregend. Auf Initiative des Umweltbundesamtes haben die EU-Mitgliedsstaaten im Dezember 2012 die C₁₁₋₁₄-PFCAs wegen ihrer sehr persistenten und sehr bioakkumulierenden Eigenschaften als besonders besorgniserregende Stoffe gemäß Artikel 57 (e) der REACH-Verordnung identifiziert und auf die Kandidatenliste der REACH-Verordnung aufgenommen. Die Aufnahme der Stoffe in die Kandidatenliste löst Informationspflichten für Hersteller, Verwender und Handel aus. Diese Informationspflichten sehen vor, dass innerhalb der Lieferkette Informationen zu in Erzeugnissen enthaltenen, besonders besorgniserregenden Stoffen weitergegeben werden müssen. Außerdem können Verbraucher beim Händler, Hersteller oder Importeur nachfragen, welche besonders besorgniserregenden Stoffe in einem Erzeugnis enthalten sind. Diese Auskunftspflicht gilt, sobald die Konzentration des jeweiligen Stoffes im Erzeugnis 0,1 Massenprozent überschreitet.

Gleichzeitig ist die Aufnahme in die Kandidatenliste Grundlage für die weitere gesetzliche Regulierung. REACH sieht vor, dass besonders besorgniserregende Stoffe durch geeignete Alternativstoffe oder -technologien ersetzt werden. Grundsätzlich ist nach der Aufnahme in die Kandidatenliste eine Zulassung für die Verwendung der vorhergesehene Weg. Ähnlich wie bei PFOA (Vierke et al. 2012) tragen auch der Abbau von Vorläuferverbindungen, sowie Gehalte an C₁₁₋₁₄-PFCAs in importierten Erzeugnissen zur Exposition von Mensch und Umwelt bei. Beide Faktoren wären von einer

Zulassung nicht abgedeckt, sodass eine Beschränkung notwendig ist.

Literatur

ECHA.2012a. Support document for identification of Henicosafuoroundecanoic acid as a substance of very high concern because of its vPvB properties.
<http://echa.europa.eu/candidate-list-table/-/substance/1509/search/+term> (14.05.2013).

ECHA.2012b. Support document for identification of Tricosafuorododecanoic acid as a substance of very high concern because of its vPvB properties.
<http://echa.europa.eu/candidate-list-table/-/substance/1514/search/+term> (14.05.2013).

ECHA. 2012c. Support document for identification of Pentacosafuorotridecanoic acid as a substance of very high concern because of its vPvB properties.
<http://echa.europa.eu/candidate-list-table/-/substance/1513/search/+term> (14.05.2013).

ECHA.2012d. Support document for identification of Heptacosafuorotetradecanoic acid as a substance of very high concern because of its vPvB properties.
<http://echa.europa.eu/candidate-list-table/-/substance/1510/search/+term> (14.05.2013).

Dietz R, Bossi R, Rigét FF, Sonne CM, Born EW. 2008. Increasing perfluoroalkyl contaminants in East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*): A new toxic threat to the Arctic bears. Environ. Sci. Technol. 42 (7): 2701-2707.

Kratzer J, Ahrens L, Roos A, Bäcklin BM, Ebinghaus R. 2011. Temporal trends of perfluoroalkyl compounds (PFCs) in liver

tissue of grey seals (*Halichoerus grypus*) from the Baltic Sea, 1974-2008. *Chemosphere* 84 (11): 1592-1600.

REACH-Verordnung: Verordnung zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (EG Nr. 1907/2006)

Theobald N, Schäfer S, Baaß AC. 2011. Perfluorierte Verbindungen in archivierten Fischproben der Umweltprobenbank des Bundes. FKZ 301 02 038.

<http://www.umweltprobenbank.de/de/documents/publications/16904> (14.05.2013).

Vierke L, Staude C, Biegel-Engler A, Drost W, Schulte C. 2012. Perfluorooctanoic acid (PFOA)-main concerns and regulatory developments in Europe from an environmental point of view. *Environ. Sci. Eur.* 24:16.

Ausführliche Studien:

Butt CM, Mabury SA, Kwan M, Wang X, Muir DC. 2008. Spatial trends of perfluoroalkyl compounds in ringed seals (*Phoca hispida*) from the Canadian Arctic. *Environ. Toxicol. Chem.* 27(3):542-553.

Houde M, Bujas TA, Small J, Wells RS, Fair PA, Bossart GD, Solomon KR, Muir DC. 2006. Biomagnification of perfluoroalkyl compounds in the bottlenose dolphin (*Tursiops truncatus*) food web. *Environ. Sci. Technol.* 40(13):4138-4144.

Kelly BC, Ikonomou MG, Blair JD, Surridge B, Hoover D, Grace R, Gobas FAPC. 2009. Perfluoroalkyl contaminants in an Arctic marine food web: Trophic magnification and wildlife exposure. *Environ. Sci. Technol.* 43(11):4037-4043.

Labadie P, Chevreuil M. 2011. Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environ. Pollut.* 159(2):391-397.

Loi EI, Yeung LW, Taniyasu S, Lam PK, Kannan K, Yamashita N. 2011. Trophic magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web. *Environ. Sci. Technol.* 45(13):5506-5513.

Martin JW, Mabury SA, Solomon KR, Muir DC. 2003a. Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.* 22(1):196-204.

Martin JW, Mabury SA, Solomon KR, Muir DC. 2003b. Dietary accumulation of perfluorinated acids in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.* 22(1):189-195.

Martin JW, Whittle DM, Muir DC, Mabury SA. 2004. Perfluoroalkyl contaminants in a food web from Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.* 38(20):5379-5385.

Müller CE, De Silva AO, Small J, Williamson M, Wang X, Morris A, Katz S, Gamberg M, Muir DC. 2011. Biomagnification of perfluorinated compounds in a remote terrestrial food chain: Lichen-caribou-wolf. *Environ. Sci. Technol.* 45(20):8665-8673.

National Institute of Technology and Evaluation. 2007. Biodegradation and Bioconcentration of Existing Chemical Substances under the Chemical Substances Control Law. Tokio.

Tomy GT, Pleskach K, Ferguson SH, Hare J, Stern G, Macinnis G, Marvin CH, Loseto L. 2009. Trophodynamics of some PFCs and BFRs in a western Canadian Arctic marine food web. *Environ. Sci. Technol.* 43(11):4076-4081.

Van den Heuvel-Greve M, Leonards P, Brasseur S, Kotterman M, Zabel A, Vethaak D. 2009. Bioaccumulation of perfluorinated compounds in a harbour seal food web in the Westerschelde, the Netherlands: a field study. In: Poster presentation at SETAC North America, New Orleans.

Korrespondenzadresse:

Claudia Staude
Umweltbundesamt
Fachgebiet IV 2.3 „Chemikalien“
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
E-Mail: claudia.staude@uba.de